

## ВИКОРИСТАННЯ ФОСФОРНОЇ КИСЛОТИ ЯК НОВИЙ ПІДХІД ДО ІНТЕНСИФІКАЦІЇ ВИДОБУТКУ НАФТИ І ГАЗУ НА РОДОВИЩАХ УКРАЇНИ

М.І. Рудий, О.В. Рибчак

НДПІ ВАТ “Укрнафта”, м. Івано-Франківськ, Північний бульвар ім. Пушкіна, 2

e-mail: [nafta@ndpi.ukrناfta.com](mailto:nafta@ndpi.ukrناfta.com)

Фосфорная кислота образует три ряда солей, из которых только дигидрофосфат кальция хорошо растворим в воде. Растворяющая способность кислотных растворов на основе фосфорной кислоты зависит и от концентрации кислоты, и от концентрации вспомогательных веществ, и от температуры. Максимум скорости растворения карбонатов наблюдается при 8% содержании фосфорной кислоты. Кроме этого, она способна частично растворять глинистые компоненты и терригенные образцы. Благодаря хорошей растворяющей способности кислотные системы на основе фосфорной кислоты обеспечивают увеличение проницаемости терригенных образцов горных пород. Фосфорная кислота способна также снижать коррозию подземного оборудования и цементного камня. Определены оптимальные условия использования фосфорной кислоты на нефтяных и газовых месторождениях.

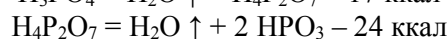
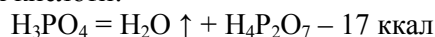
Інтенсифікація видобутку нафти і газу є важливим чинником стабілізації видобутку пластових флюїдів на нафтових покладах України, основна частина яких знаходиться на пізній стадії розробки. Кислотні обробки є одним із основних методів інтенсифікації, що широко застосовується у нафтопромисловій справі. Наприклад, на нафтових родовищах НГВУ „Долинанафтогаз” є чимало свердловин, на яких здійснено як мінімум двадцять свердловино-операцій з використанням різноманітних кислотних розчинів. Це здебільшого соляна кислота, фтористоводнева кислота та оцтова кислота. Звикання свердловин до повторних кислотних обробок призводить до зниження їх ефективності. Тому підвищення ефективності повторних обробок є важливою проблемою, що потребує постійного вивчення та вдосконалення існуючих технологій кислотної дії на продуктивний пласт. Одним із вирішень цієї проблеми є застосування фосфорної кислоти як основи кислотного розчину при інтенсифікації видобутку нафти і газу із видобувних свердловин.

Фосфорна кислота в суміші з іншими реагентами знайшла застосування у нафтопромисловій справі, особливо за кордоном [1 – 4]. Однак, інформація про її властивості щодо розчинення компонентів гірської породи є практично відсутньою. З метою вивчення основних властивостей фосфорної кислоти та визначення можливості її застосування при кислотній обробці різних порід здійснена запропонована робота.

Фосфорна, а точніше ортофосфорна, кислота ( $H_3PO_4$ ) являє собою безколірні прозорі

Phosphorus acid forms sets of salts, among which only dehydrophosphate calcium is well dissolved in water. The solvent ability of acid solutions on the basis of phosphorus acid depends on either the concentration of acid, subsidiary matters and temperature. Maximum speed of the solution of carbonates is observed under 8% phosphorus acid content. Besides, it is able to dissolve partly clay component and terrigenous samples. Thanks to good solvent capacity, acid systems on the basis of phosphorus acid provide the increase of permeability of terrigenous samples of rocks. Phosphorus acid is also able to reduce the corrosion of the underground equipment and cement stone. Optimal conditions of phosphorus acid use on the oil and gas deposits have been determined.

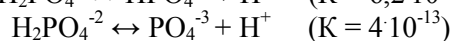
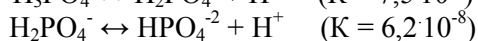
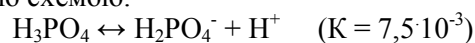
кристали, що розпливаються на повітрі. Температура плавлення безводної фосфорної кислоти складає  $+42^{\circ}C$ . При нагріванні ортофосфорної кислоти відбувається відщеплення води, що призводить до послідовного утворення спочатку пірофосфорної кислоти, а потім і метафосфорної кислоти:



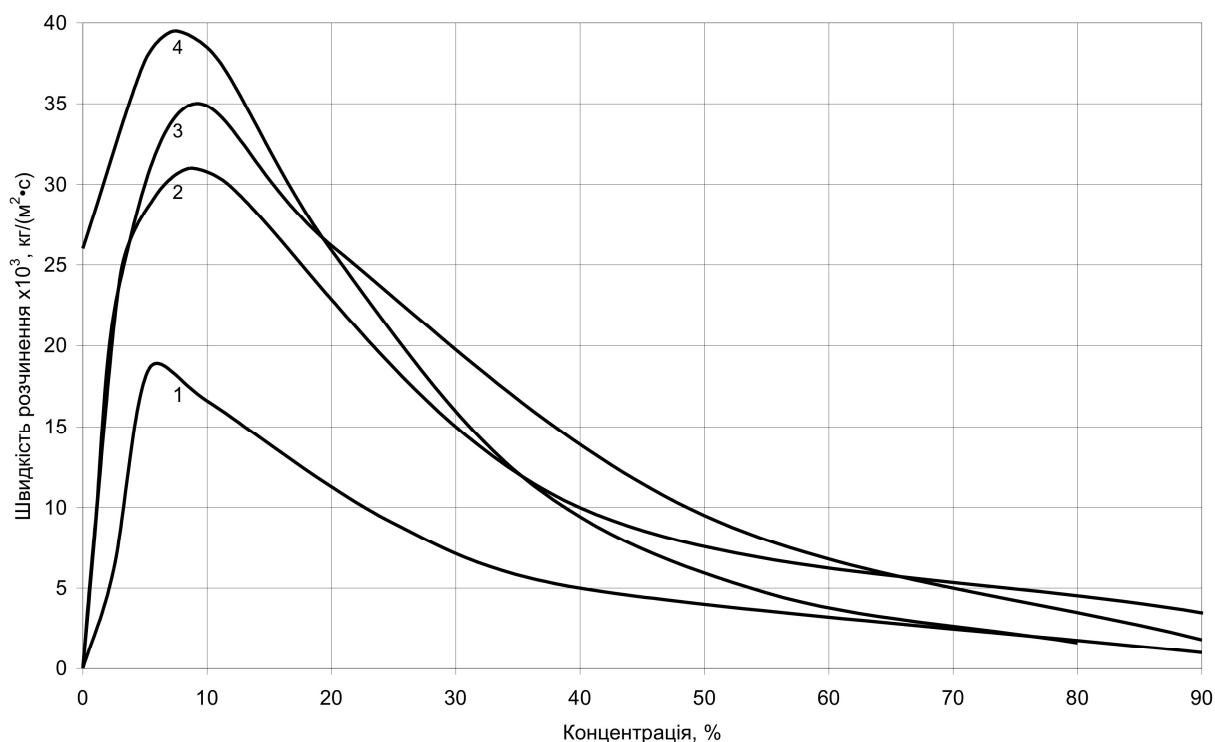
Під дією води на обидві форми кислоти вони знову переходять в орто-форму. Однак, цей перехід при низьких температурах відбувається досить повільно.

Товарна форма фосфорної кислоти містить 85%  $H_3PO_4$ , що приблизно відповідає складу  $2H_3PO_4 \cdot H_2O$  (температура плавлення кристалогідрату  $+29^{\circ}C$ ) і представляє собою концентрат густого сиропу. Так, в'язкість 85% розчину  $H_3PO_4$  складає 47 мПа·с, а густина – 1870 кг/м<sup>3</sup>. Підвищена в'язкість концентрованих розчинів кислоти зумовлена наявністю водневих зв'язків як між атомами двох киснів, так і між атомами кисню та водню, що зберігаються і у водному розчині. Так, 65% розчин фосфорної кислоти замерзає при температурі мінус  $85^{\circ}C$ .

Фосфорна кислота є кислотою середньої сили. У водних розчинах вона дисоціює за наступною схемою:



Відповідно водневий показник для 0,1 н розчину  $H_3PO_4$  складає  $pH = 1,5$ .

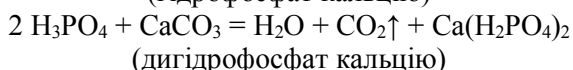
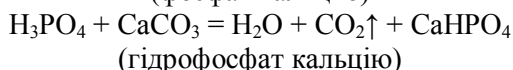
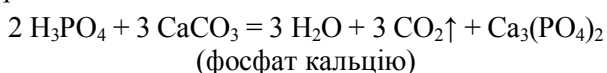


1 –  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при  $20^\circ\text{C}$ ; 2 – суміш 3%  $\text{HF}$  та  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при  $20^\circ\text{C}$ ;  
3 –  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при  $60^\circ\text{C}$ ; 4 – суміш 10%  $\text{HCl}$  та  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при  $20^\circ\text{C}$

**Рисунок 1 — Вплив концентрації  $\text{H}_3\text{PO}_4$  та інших чинників на швидкість розчинення карбонатів**

Оскільки фосфорна кислота є трьохосновною, то вона здатна утворювати три ряди солей: середні солі, наприклад, фосфат натрію –  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , та кислі солі такі як гідрофосфат натрію –  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (один атом водню в кислотному залишку) і дигідрофосфат натрію –  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (два атоми водню в кислотному залишку). Практично дигідрофосфати більшості металів є водорозчинними сполуками, в той час як серед гідрофосфатів та фосфатів водорозчинними є тільки солі лужних металів та амонію. Гідрофосфат кальцію можна розчинити в розчинах органічних або мінеральних кислот, в той час як фосфат кальцію – тільки в розчинах мінеральних кислот, що є сильнішими за фосфорну кислоту.

Під час взаємодії фосфорної кислоти з карбонатами продуктивного пласта залежно від їх співвідношення також може утворюватись три ряди солей:



Дослідження розчинюючої здатності розчинів фосфорної кислоти показали, що швидкість розчинення карбонатної породи залежить і від концентрації кислоти, і від температури, і від присутніх у розчині допоміжних речовин (рисунок 1). Так, із збільшенням концентрації фосфорної кислоти до 8% швидкість розчинен-

ня крейди збільшується. При подальшому збільшенні вмісту кислоти швидкість розчинення карбонатів зменшується. Наприклад, для 20% розчину  $\text{H}_3\text{PO}_4$  швидкість розчинення майже удвічі менша, ніж для 8% розчину, тобто максимального значення розчинюючої здатності. Для 80% розчину  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ця різниця зростає до 10 разів. Збільшення температури до  $60^\circ\text{C}$  призводить до збільшення швидкості розчинення, але характер взаємодії при цьому не змінюється. Додаткове введення у розчин  $\text{H}_3\text{PO}_4$  10% соляної кислоти або 3% фтористоводневої кислоти також призводить до зростання швидкості розчинення. Але і при введенні сильних кислот максимальна розчинююча здатність фосфорної кислоти спостерігається при тому ж 8% вмісту кислоти. В цих кислотних системах збільшення концентрації  $\text{H}_3\text{PO}_4$  вище деякого раціонального значення (наприклад, для 10% соляної кислоти це 20%) дозволяє зменшувати швидкість розчинення карбонатів до значень нижчих за значення, що характерні для сильної кислоти. Тобто фосфорна кислота при концентраціях вищих за раціональну є для цих кислот сповільнювачем швидкості розчинення. При значному вмісті фосфорної кислоти (більше 80%) у розчині вплив різних чинників, таких як температура, допоміжні речовини, на швидкість розчинення є малопомітним.

Такий характер залежності розчинності фосфорної кислоти пов'язаний з утворенням на поверхні карбонатної породи солей різної розчинності. При малих концентраціях  $\text{H}_3\text{PO}_4$  у

розчині на поверхні карбонатної породи утворюється дигідрофосфат кальцію, який є розчинним у воді і тому легко видаляється із зони контакту кислоти з породою. Утворення менш розчинних гідрофосфатів та фосфатів кальцію при цих концентраціях кислоти якщо і відбувається, то носить недостатній характер, оскільки швидкість розчинення карбонатів зростає. Впливає на цей процес і активність іонів кислоти. Відомо, що активність іонів слабких кислот ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  відноситься до кислот з середньою активністю) залежить від концентрації кислоти — активність іонів кислоти зростає із зменшенням концентрації і досягає свого максимального значення (приблизно 1) в розбавлених розчинах. Подальше зростання концентрації фосфорної кислоти призводить до того, що на поверхні породи зростає кількість кальцієвих солей, які через низьку розчинність формують там блокуючий шар і зменшують доступ кислоти для здійснення реакції. Слід зауважити, що зі зростанням концентрації кислоти зростає і в'язкість розчину, що також впливає на зниження швидкості розчинення шляхом зменшення швидкості дифузії кислоти до поверхні та продуктів реакції від поверхні.

Величина розчинення глинистих матеріалів у фосфорній кислоті є незначною і дещо зростає із збільшенням її концентрації (табл. 1). Так, із зростанням концентрації фосфорної кислоти з 10 до 40% розчинність бентонітової глини також збільшується з 9,9 до 12,2%. Зростання температури також посилює розчинюючу здатність фосфорної кислоти. Наприклад, при 20% вмісту кислоти розчинність бентоніту зростає з 10,2 до 12,7%.

**Таблиця 1 — Розчинність бентоніту у розчинах фосфорної кислоти**

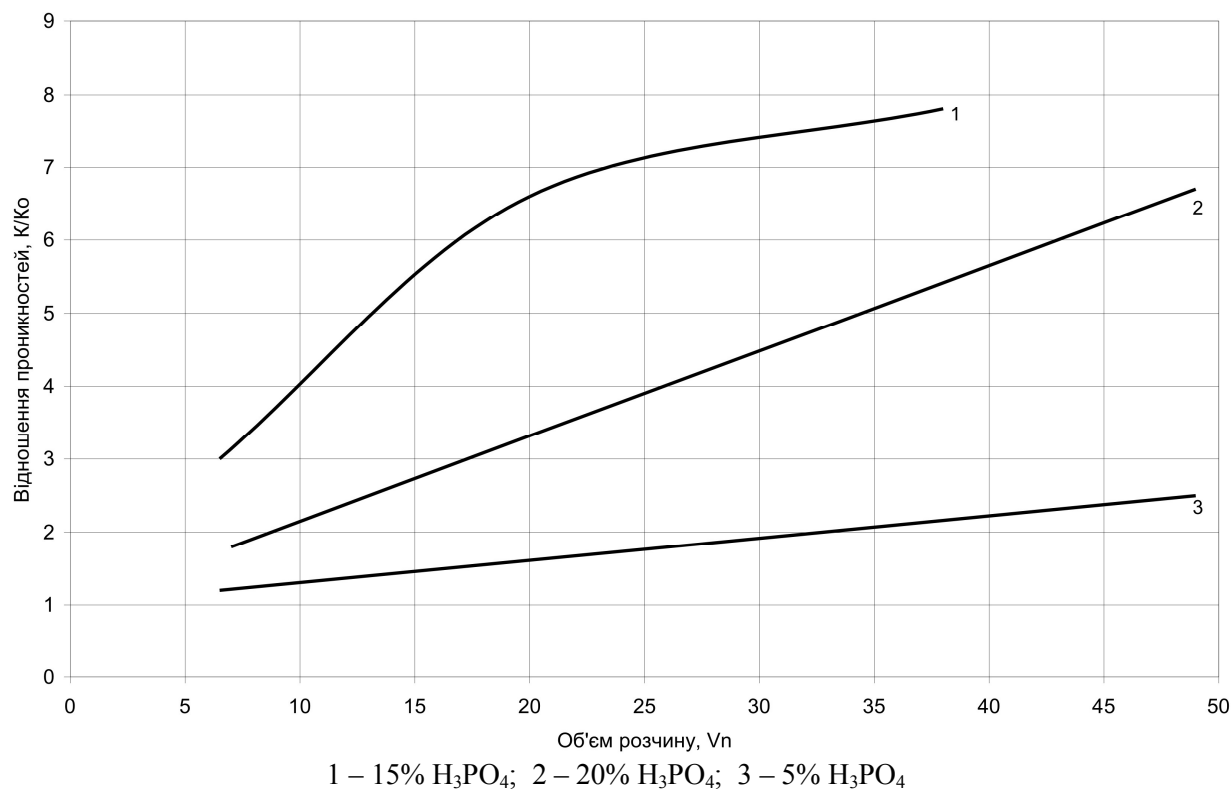
Концентрація $\text{H}_3\text{PO}_4$ , %	Кількість розчиненого бентоніту при температурі, %	
	20°C	60°C
10	9,9	12,4
15	10	12,5
20	10,2	12,7
30	11,7	15,2
40	12,2	16,3

Розчинність дисперсного пісковика, відібраного із інтервалу 4395–4403 м у свердловині 12-Анастасіївська, з карбонатністю 5,9% в розчині чистої фосфорної кислоти є ще меншою, ніж у випадку бентоніту. При цьому розчинність теригенної породи практично не залежить від концентрації фосфорної кислоти і складає для даного взірця 3–3,3%. Підвищення температури з 20 до 60°C призводить до зростання розчинності взірця до 4,9%.

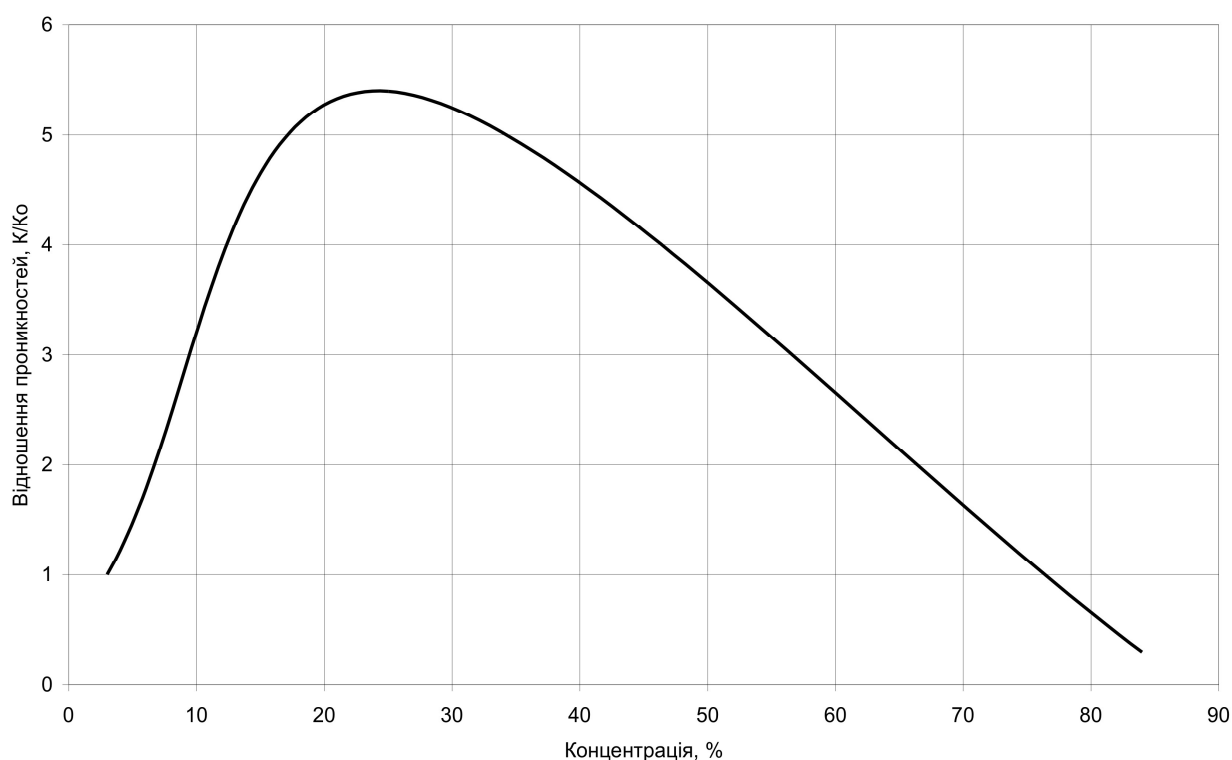
Експериментальні дослідження розчинюючої здатності розчинів фосфорної кислоти на взірцях гірських порід з карбонатним цементом показали, що 5–60% розчини фосфорної кислоти здатні збільшувати проникність пісковиків.

Це в основному пов'язано з розчиненням карбонатного цементу та збільшенням діаметру порових каналів. Встановлено, що величина коефіцієнту збільшення проникності взірців залежить і від хімічного складу породи, і від концентрації фосфорної кислоти, і від кількості кислотного розчину, що профільтрувався через керн. Так, при збільшенні об'єму кислотного розчину, що нагнітається в керн, коефіцієнт збільшення проникності також зростає (рисунк 2). Так, для пісковика з вигодських покладів та початковою проникністю  $0,0027 \text{ мкм}^2$  нагнітання 10 порових об'ємів 5% розчину фосфорної кислоти дозволяє збільшити його проникність в 2,2 рази, а 40 порових об'ємів — в 5,7 разів. При збільшенні початкової проникності взірців гірської породи показники коефіцієнту збільшення проникності зменшуються. Для того ж пісковика з вигодських відкладень з початковою проникністю  $0,0237 \text{ мкм}^2$  (майже в 9 разів більша проникність від попереднього взірця) нагнітання 10 порових об'ємів 5% розчину фосфорної кислоти збільшує його проникність в 1,3 рази, а 40 порових об'ємів — в 2,2 рази. Через низьку концентрацію кислоти в розчині залежність коефіцієнту збільшення від об'єму кислотного розчину має лінійну залежність. При цьому максимальна розчинність не була досягнута (таке збільшення проникності при якій подальше нагнітання фосфорної кислоти до зростання проникності не призводить), хоча і було профільровано значну кількість розчину — 50 порових об'ємів. Збільшення концентрації  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в кислотному розчині дещо змінює характер залежності — при малих об'ємах нагнітання коефіцієнт збільшення проникності є більшим, ніж при великих. Так, при нагнітанні перших 10 порових об'ємів 15% розчину фосфорної кислоти проникність взірця зростає на 410%, при нагнітанні других 10 порових об'ємів — на 270%, а при нагнітанні третіх 10 порових об'ємів — на 80%. Тобто зростання об'єму нагнітання кислотного розчину призводить до досягнення максимальної розчинності. Вказана тенденція зберігається і для більш концентрованих розчинів фосфорної кислоти. Порівняно з солянокислотними розчинами використання фосфорної кислоти сповільнює процес розчинення карбонатів, що в динамічних умовах порового простору призводить до необхідності нагнітання більших об'ємів кислотного розчину. Так, у випадку застосування 10% розчину соляної кислоти ті ж показники збільшення досягаються при нагнітанні всього 5–15 порових об'ємів розчину.

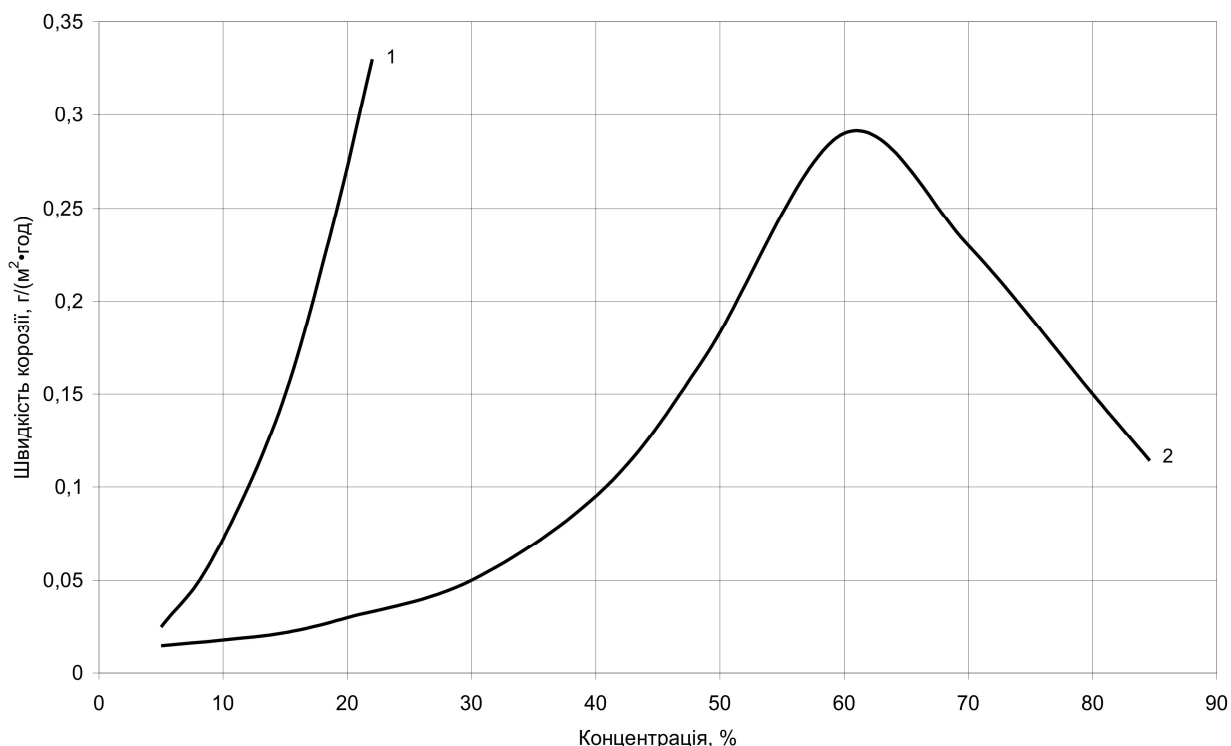
Залежність коефіцієнту збільшення проникності взірців гірських порід від концентрації фосфорної кислоти носить більш складний характер. На рисунку 3 представлена вказана залежність, що побудована за усередненими даними (без урахування впливу початкової проникності на коефіцієнт збільшення при однаковому об'ємі нагнітання кислотного розчину). З рисунку видно, що збільшення концентрації фосфорної кислоти з 5 до 25% призводить до зростання коефіцієнта збільшення проникності.



**Рисунок 2 — Вплив концентрації  $H_3PO_4$  та об'єму кислотного розчину на збільшення проникності карбонізованих пісковиків**



**Рисунок 3 — Вплив концентрації  $H_3PO_4$  на збільшення проникності карбонізованих пісковиків з карбонатністю 3–9% (за усередненими даними)**



Максимальне збільшення проникності карбонізованих пісковиків досягається при використанні 20–30% розчинів фосфорної кислоти. В цьому випадку забезпечується збільшення проникності кернів на 270–990%. Повторне нагнітання розчинів фосфорної кислоти дозволяє ще додатково нарощувати проникність пісковиків. При цьому випадків помутніння нейтралізованого розчину або руйнування скелету кернів не спостерігалось, що свідчить про м'який вплив фосфорної кислоти на породу продуктивного пласта. Подальше збільшення концентрації  $H_3PO_4$  в кислотному розчині призводить до зменшення коефіцієнту збільшення проникності взірців. Так, у випадку використання 40% розчинів фосфорної кислоти значення коефіцієнту знаходиться в межах 220–520%. Застосування більш концентрованого 60% розчину кислоти зменшує цей показник до 160–260%. Зростання концентрації  $H_3PO_4$  в розчині до 75–84% призводить до негативних результатів. Встановлено, що при їх нагнітанні у взірці відбувається різке зростання тиску нагнітання та зменшення проникності взірців. В результаті довготривалого промивання кернів рідиною насичення проникність частково відновлюється, але вона складає тільки 38–69% від початкової. Такий механізм поведінки фосфорної кислоти пов'язаний із зростанням в'язкості та адгезії до породи кислотного розчину при збільшенні концентрації  $H_3PO_4$ . В підтвердження впливу адгезії свідчить нездатність багатократного промивання відновити хоча б початкову проникність взірців гірських порід при високих значеннях вмісту кислоти в розчині.

Цікавою — з точки зору механізму взаємодії кислоти з породою, та практичною — з точки зору можливості використання у нафтопромисловій справі, є здатність фосфорної кислоти

2. Порівняння корозійної активності соляної та фосфорної кислот показує, що використання останньої є перспективнішим. Так, при використанні 15% розчинів фосфорна кислота забезпечує зниження швидкості корозії сталі-45 в 4,5 рази у порівнянні з соляною кислотою. Із збільшенням концентрації кислот в розчині різниця в корозійній активності зростає ще більше.

Фосфорна кислота здатна також розчиняти цементний камінь. Так, із збільшенням концентрації кислоти з 10 до 30% призводить до зростання швидкості розчинення цементного каменю з 173 до 253 г/м²·год. Але така активність фосфорної кислоти в 2,5–3,5 рази є меншою за розчиняючу здатність соляної кислоти.

Отримані результати розчинюючої здатності фосфорної кислоти у відношенні різних компонентів гірської породи та підземного обладнання дозволяють зробити наступні висновки. По-перше, використовувати фосфорну кислоту для обробки карбонатних продуктивних пластів на стадії освоєння свердловини та первинних обробок не рекомендується. Це пов'язано з утворенням нерозчинних продуктів реакції нейтралізації при взаємодії фосфорної кислоти з карбонатами, що може при певних умовах призводити до зниження проникності продуктивного пласта. При повторних обробках карбонатних пластів фосфорна кислота може бути використана як сповільнювач дії сильних кислот таких як соляна або інші кислоти. В такому випадку можливо декілька шляхів використання фосфорної кислоти — як складника кислотної системи, так і самостійного нагнітання у вигляді екрануючої рідини. По-друге, оптимальними умовами використання фосфорної кислоти є обробки теригенних продуктивних пластів. Породи таких пластів може бути представлена пісковиками з карбонатним, гли-

нистим та змішаним карбонатно-глинистим цементом. При цьому самостійне застосування фосфорної кислоти можливе тільки в теригених пластах з карбонатним цементом. Як показали експериментальні дослідження на карбонізованих пісковиках продуктивних пластів Прикарпаття, найкращі показники по збільшенню проникності забезпечують 20–30% розчини фосфорної кислоти. Глинокислотні розчини на основі фосфорної кислоти можуть використовуватись для будь-якого типу теригенного колектора. По-третє, для попередження утворення нерозчинних фосфатів кальцію кислотний розчин повинен містити оцтову кислоту при концентрації 2% (така кількість оцтової кислоти паралельно може використовуватись як стабілізатор кислотного розчину). По-четверте, перспективним застосуванням кислотних систем на основі фосфорної кислоти є повторні кислотні обробки. Після здійснення солянокислотних та стандартних глинокислотних обробок (суміш соляної та фтористоводневої кислот) нагнітання кислотної системи на основі фосфорної кислоти завдяки особливостям взаємодії з теригенною породою дозволяє додатково збільшувати їх проникність. По-п'яте, використання фосфорної кислоти забезпечує зниження корозії підземного обладнання та цементного каменя при здійсненні кислотної обробки. Завдяки цьому збільшується температурний інтервал використання кислотних систем на основі фосфорної кислоти при їх нагнітанні у привибійну зону або час витримання кислотної ванни на вибої свердловини.

Таким чином, фосфорна кислота може ефективно використовуватись для обробки продуктивних пластів нафтових і газових родовищ України поряд з такими кислотами як соляна, фтористоводнева, сірчана та інші. Дослідно-промислові випробування кислотних систем на основі фосфорної кислоти підтвердили результати експериментальних досліджень.

### *Література*

- 1 Pat. 3930539 USA. IC E21B 43/27. Method of obtaining increased production in wells / Curtis A.C. – Publ. 06.01.76.
- 2 Pat. 4675120 USA. IC E21B 43/27. Acidizing concentrates for oil well acidizing systems / Crema S.C. – Publ. 30.06.87.
- 3 А.с. 768944 СССР. МКИ E21B 43/27. Раствор для обработки призабойной зоны пласта / Шалимов В.П., Уголев В.С., Южанинов П.М. и др. / – № 2479933/22–3. – Заявл. 26.04.77; Опубл. 7.10.80, Бюл. № 37.
- 4 А.с. 1471639 СССР. МКИ E21B 43/27. Состав для воздействия на призабойную зону скважин / Даровских С.В., Старкова Н.Р., Шибакин С.Н., Булатов Р.А. / – № 4218153/22–03. – Заявл. 9.01.87.